

УДК 546.3-19'86'73'831:537.312.32

ДОСЛІДЖЕННЯ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ $Zr_xCo_4Sb_{12}$

Н. Мельниченко^{1,2}, А. Горинь¹, Л. Ромака¹, Ю. Стадник¹

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

²Академія сухопутних військ імені гетьмана Петра Сагайдачного,
вул. Гвардійська, 32, 79012, Львів, Україна,
e-mail: koblyuk_n@mail.ru

Методом рентгенівського фазового аналізу досліджено розчинність цирконію в бінарному скутерудиті $CoSb_3$. Виміряно температурні залежності питомого електроопору і коефіцієнта термо-е.р.с. твердого розчину $Zr_xCo_4Sb_{12}$ ($x = 0,04-0,12$) в температурному інтервалі 80–380 К та вивчено вплив Zr на електротранспортні характеристики скутерудиту $CoSb_3$.

Ключові слова: твердий розчин, скутерудит, питомий електроопір, диференціальна термо-е.р.с.

Каркасні сполуки, такі як цеоліти, фулерени, клатрати і скутерудити цікаві не лише з погляду фундаментальної науки, а й як перспективні матеріали, які можна використовувати як термоелектричні елементи. Назва сполук “скутерудити” пішла від сполуки $CoAs_3$ [1], яку вперше виявили 1845 р. у Норвегії, близько біля ферми “Skutterud”.

Елементарна комірка скутерудитів – це впорядкована система сфероїдальних кластерів, які утворюють каркас. Протягом тривалого періоду найбільш поширеними каркасними складовими скутерудитних комірок були досить легкі і/або токсичні елементи, такі як P, As та Sb. У 2007 р. уперше виявлено існування, визначено кристалічну структуру та досліджено фізичні властивості скутерудиту, каркас якого повністю складається тільки з атомів Ge [2–4].

У кристалічній структурі скутерудитних сполук TX_3 (або T_4X_{12} , де T – перехідний елемент, а X – P, As, Sb, Ge) атоми T утворюють примітивну кубічну упаковку, а атоми X (As, P, Sb, Ge), об'єднуючись у групи аніонів X_4^{4-} , займають позиції у шістьох із восьми октаєдрів. Два октаєдри у кристалічній структурі скутерудиту виявляються вакантними, завдяки чому їх можуть заселяти катіони електропозитивних металів (M), що відповідає формулі $M_yT_4X_{12}$. Атоми M , займаючи положення у порожнинах, змінюють властивості кристала загалом. Цей клас сполук називають наповненими скутерудитами, а катіони M – наповнювачами чи гостьовими атомами.

Для пояснення напівпровідникових властивостей та діамагнітної поведінки сполук стехіометричного складу CoX_3 ($X = P, As, Sb, Ge$), а також передбачення хімічної стабільності та можливості існування твердих розчинів, використано концепцію Цинтля (Zintl concept) [5]. Цю концепцію можна застосовувати у досить

широкому діапазоні в разі визначення стабільності сполук залежно від елементів, які входять до складу елементарної комірки.

З огляду на велику різноманітність цікавих фізичних властивостей, які виявлені для представників класу скутерудитів, наші дослідницькі зусилля були зосереджені на вивченні твердого розчину на основі CoSb_3 з Zr.

Зразки для дослідження масою 2 г синтезували з чистих металів (вміст основного компонента не менше 99,9 мас. %) в електродуговій печі з вольфрамовим електродом на мідному водоохолоджуваному поді. Для очищення газової атмосфери як гетер використовували губчастий титан. Втрати шихти під час плавлення контролювали повторним зважуванням і, якщо маса зразка не відхилялась від маси шихти більше ніж на 1–2 %, склад сплаву вважали таким, що дорівнює складу шихти. Для надання сплавам рівноважного стану проводили гомогенізувальне відпалювання при 870 К протягом 720 год з подальшим гартуванням у холодній воді без попереднього розбивання ампул. Невеликі частинки кожного сплаву, розтерті в порошок, досліджували за допомогою рентгенофазового аналізу з використанням даних, отриманих на дифрактометрі ДРОН-2,0М (FeK_α -випромінювання). Розрахунки та індексування порошкових дифрактограм виконували з використанням програми PowderCell [6] (розрахунок теоретичних дифрактограм) та пакета програм WinCSD [7] (уточнення періодів ґратки).

Для дослідження фізичних властивостей твердого розчину на основі CoSb_3 з Zr синтезовано сплави за загальною формулою $\text{Zr}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($x = 0, 0,04, 0,12, 0,20$ та $0,28$). Згідно з рентгенофазовим аналізом, синтезовані зразки належать до структурного типу $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$ [8] (просторова група $Im\bar{3}$) (рис. 1). У межах твердого розчину простежується незначне збільшення періоду ґратки від $a = 0,9016(1)$ нм для бінарного скутерудиту CoSb_3 до $a = 0,9031(1)$ нм для зразка з максимальним вмістом Zr у структурі. Зразки $\text{Zr}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ за вмісту $x = 0,20$ та $0,28$ виявились багатозонними (як домішкві фази вони містять ZrSb_2 та CoSb_2) (див. рис. 1), тому для дослідження фізичних властивостей їх не використовували. Електротранспортні властивості потрійних скутерудитів з цирконієм досліджували для зразків $\text{Zr}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($x = 0,04, 0,12$).

Питомий електроопір вимірювали двозондовим методом, а диференціальну термо-е.р.с. – потенціометричним щодо міді в інтервалі температур 80–380 К за методикою, описаною в [9]. Результати вимірювання температурної залежності питомого електроопору $\rho(T)$ досліджуваних зразків показано на рис. 2. Як випливає з рис. 2, хід температурних залежностей $\rho(T)$ для обох зразків, на яких простежується зменшення значень питомого електроопору з підвищенням температури, та великі значення питомого електроопору доводять, що для сплавів $\text{Zr}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, де $x = 0,04, 0,12$, характерний напівпровідниковий тип провідності в заданому температурному інтервалі. Вимірювання температурних залежностей термо-е.р.с. $S(T)$ зразків $\text{Zr}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($x = 0,04, 0,12$) (рис. 3) засвідчили, що досліджувані зразки мають великі від'ємні значення коефіцієнта термо-е.р.с., які з підвищенням температури зростають за абсолютною величиною в інтервалі температур 80–380 К (див. таблицю). Як випливає з аналізу виконаних вимірювань, збільшення вмісту Zr в твердому розчині $\text{Zr}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ приводить до значного зменшення як значень питомого електроопору, так і коефіцієнта термо-е.р.с.

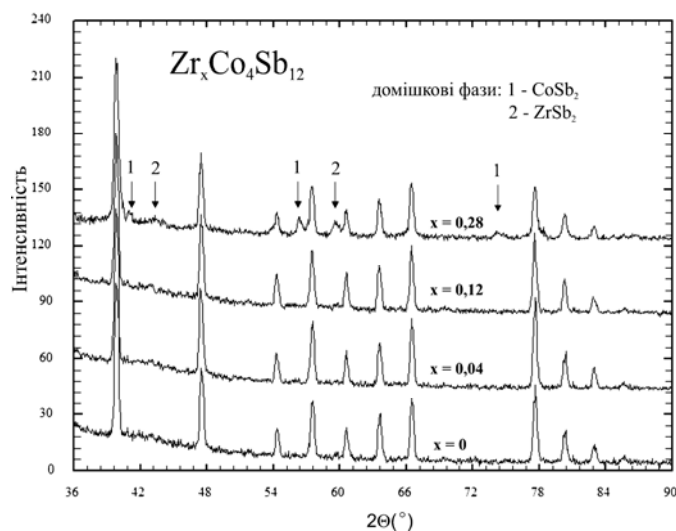


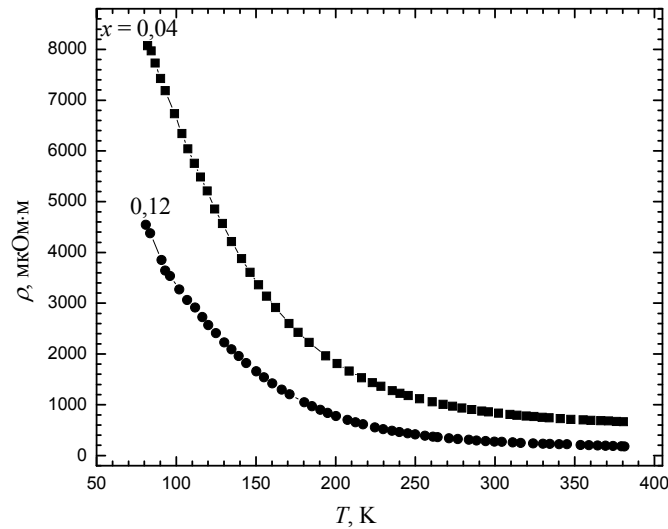
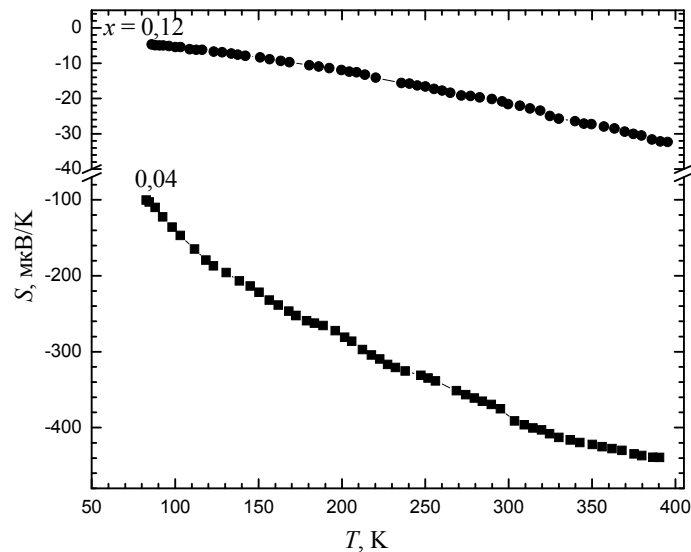
Рис. 1. Дифрактограми зразків твердого розчину $Zr_xCo_4Sb_{12}$

Електротранспортні характеристики зразків $Zr_xCo_4Sb_{12}$

| Склад сплаву | Питомий опір ρ , мкОм·м | | Диференціальна термо-е.р.с. S , мкВ/К | | Коефіцієнт термоелектричної потужності Z^* , мкВт/(К ² ·см) | |
|------------------------|------------------------------|-------|---|-------|--|-------|
| | 300 К | 380 К | 300 К | 380 К | 300 К | 380 К |
| $CoSb_3^*$ | 280 | 310 | -230 | -216 | 1,89 | 1,51 |
| $Zr_{0,04}Co_4Sb_{12}$ | 841 | 667 | -385 | -437 | 1,76 | 2,81 |
| $Zr_{0,12}Co_4Sb_{12}$ | 273 | 179 | -22 | -31 | 0,02 | 0,05 |

* Дані взято з праці [10].

Зазначимо, що наповнений цирконієм скутерудит $Zr_xCo_4Sb_{12}$ за поведінкою залежності $\rho(T)$ дещо відрізняється від вихідної сполуки $CoSb_3$, для якої перехід у напівпровідниковий стан, згідно з [10], простежується тільки вище ~ 450 К. Деяка відмінність у характері поведінки $\rho(T)$ і $S(T)$ сплавів з цирконієм порівняно зі сполукою $CoSb_3$, можливо, пов'язана з технологічними особливостями синтезу [10], за якого зразки після електродугового сплавлення додатково подрібнювали та спікали. Вищі значення коефіцієнта термо-е.р.с. і їхнє значне зростання за абсолютною величиною з температурою надають досліджуваним зразкам перевагу для використання у термоелектриці, однак великі значення електроопору дещо зменшують термоелектричну придатність цих скутерудитів (див. таблицю).

Рис. 2. Залежності питомого електроопору від температури для сплавів $Zr_xCo_4Sb_{12}$, де $x = 0,04, 0,12$ Рис. 3. Залежності диференціальної термо-е.р.с. від температури для сплавів $Zr_xCo_4Sb_{12}$, де $x = 0,04; 0,12$

Одним із важливих показників придатності матеріалів для термоелектричного використання є коефіцієнт термоелектричної потужності ($Z^* = S^2/\rho$). З порівняння значень Z^* (див. таблицю), отриманих для чистої сполуки $CoSb_3$ і легованих нами зразків, бачимо, що за вищих температур коефіцієнт термоелектричної потужності (для зразка складу $Zr_{0,04}Co_4Sb_{12}$) майже удвічі більший, ніж для вихідної сполуки, що робить ці сплави перспективнішими щодо подальшої оптимізації їхніх термоелектричних характеристик.

За результатами дослідження електрофізичних властивостей сплавів $Zr_xCo_4Sb_{12}$ можна зробити висновок, що додавання цирконію до скутерудиту $CoSb_3$ значно впливає на електротранспортні властивості бінарної сполуки і приводить до прояву чітко виражених напівпровідникових властивостей сплавів твердого розчину $Zr_xCo_4Sb_{12}$.

-
1. *Kjekshus A., Rakke T.* Compounds with the skutterudite type crystal structure. III. Structural data for arsenides and antimonides // *Acta Chem. Scand. A.* 1974. Vol. 28. P. 99–103.
 2. *Bauer E., Grytsiv A., Chen X.* et al. Superconductivity in Novel Ge-Based Skutterudites: $\{Sr,Ba\}Pt_4Ge_{12}$ // *Phys. Rev. Letter.* 2007. Vol. 99. P. 217001-1–217001-4.
 3. *Bauer E., Grytsiv A., Chen X.* et al. $BaPt_4Ge_{12}$: A Skutterudite Based Entirely on a Ge Framework // *Adv. Mat.* 2008. Vol. 20(7). P. 1325–1328.
 4. *Grytsiv A., Chen X., Melnychenko-Koblyuk N.* et al. Superconductivity and Magnetism in MPt_4Ge_{12} , $M = Ca, Ba, Sr, Eu$ // *J. Phys. Soc. Jap.* 2008. Vol. 77. Suppl. A. P. 121–127.
 5. *Uher C.* Chapter 5. Skutterudites: Prospective novel thermoelectrics // *Semicond. Semimet.* 2001. Vol. 69. P. 139–253.
 6. *Kraus W., Nolze G.* POWDER CELL – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns // *J. Appl. Crystallogr.* 1996. Vol. 29. P. 301–304.
 7. *Akselrud L.G., Zavalij P.Yu., Gryn Yu.N.* et al. Use of the CSD program package for structure determination from powder data // *Mater. Sci. Forum.* 1993. Vol. 133–136. P. 335–340.
 8. *Jeitschko W., Braun D.* $LaFe_4P_{12}$ with filled $CoAs_3$ -type structure and isotypic lanthanoid-transition metal polyphosphides // *Acta Crystallogr. B.* 1977. Vol. 33(11). P. 3401–3406.
 9. *Гореленко Ю.К., Гладішевський Р.С., Стадник Ю.В.* та ін. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт із спецкурсів “Електричні та магнітні властивості неорганічних матеріалів” і “Сучасні неорганічні матеріали” Львів: ВЦ ЛНУ ім. І.Франка, 2008. 30 с.
 10. *Kawaharada Y., Kurosaki K., Uno M., Yamanaka S.* Thermoelectric properties of $CoSb_3$ // *J. Alloys Compd.* 2001. Vol. 315. P. 193–197.

STUDY OF SOLID SOLUTION $Zr_xCo_4Sb_{12}$ **N. Melnychenko^{1,2}, A. Horyn¹, L. Romaka¹, Yu. Stadnyk¹**¹*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine*²*Hetman Petro Sahaydachny Army Academy,
Gwardiyska Str., 32, 79012, Lviv, Ukraine
e-mail: koblyuk_n@mail.ru*

The solubility of zirconium in the binary skutterudite $CoSb_3$ ($CoAs_3$ structure type, space group $Im-3$) was investigated by X-ray phase analysis. The alloys were prepared by arc melting the stoichiometric amounts of the constituent elements, annealed at 870 K for 720 hours and cold water quenched. X-ray phase analysis of the synthesized samples was carried out using the powder patterns obtained on DRON-2.0 ($FeK\alpha$ radiation) diffractometer. The temperature dependencies of the electrical resistivity (two-probe method) and Seebeck coefficient (differential method with pure copper as a reference material) of $Zr_xCo_4Sb_{12}$ ($x = 0.04-0.12$) solid solution were measured in the 80-380 K temperature range. The electrical resistivity of the studied $Zr_xCo_4Sb_{12}$ samples decrease with increasing temperature in the temperature range from 80 K to 380 K and indicated semiconductive behavior of the conductivity. The thermoelectric power of the both studied samples is characterized by negative values in the studied temperature range indicating the dominance of electronic-type conductivity. The effect of the doping of Zr on the electric transport properties of $CoSb_3$ skutterudite was studied. Obtained experimental data exhibit that doping of the basic $CoSb_3$ skutterudite allows to considerably increase the power factor value Z at higher temperature for $Zr_xCo_4Sb_{12}$ sample ($x = 0.04$) in comparison with $CoSb_3$ binary.

Key words: solid solution, skutterudite, electrical resistivity, differential thermopower.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $Zr_xCo_4Sb_{12}$ **Н. Мельниченко^{1,2}, А. Горинь¹, Л. Ромака¹, Ю. Стаднык¹**¹*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина*²*Академия сухопутных войск имени гетмана Петра Сагайдачного,
ул. Гвардейская, 32, 79012, Львов, Украина
e-mail: koblyuk_n@mail.ru*

Методом рентгеновского фазового анализа исследовано растворимость циркония в бинарном скуттерудите $CoSb_3$. Измерено температурные зависимости удельного электросопротивления и коэффициента термо-э.д.с. твердого раствора $Zr_xCo_4Sb_{12}$ ($x = 0,04-0,12$) в температурном интервале 80-380 К и изучено влияние Zr на электротранспортные характеристики скуттерудита $CoSb_3$.

Ключевые слова: твердый раствор, скуттерудит, удельное электросопротивление, дифференциальная термо-э.д.с.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2013

Прийнята до друку 19.12.2013